

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,1,2,2-ТЕТРААМИНОЭТАНА I. КОНДЕНСАЦИЯ 1,2-ДИАЦЕТОКСИ-1,2-БИС(АЦИЛАМИНО)ЭТАНОВ С АЗОТИСТЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

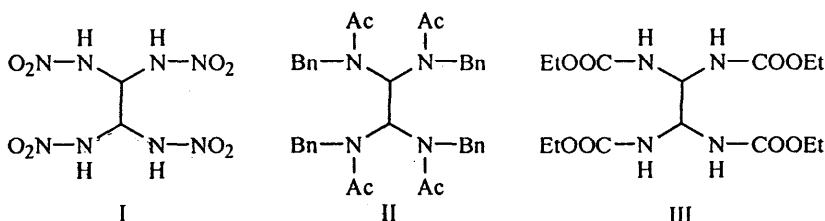
© Е.В.Сизова, В.В.Сизов, М.П.Зеленов, И.В.Целинский[@]Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26; e-mail: vvsizov@list.ru

Поступила 11 V 2006

При взаимодействии 1,2-диацетокси-1,2-бис(ациламино)этанов с ацетамидом и уретаном образуются соответственно 1,2-бис(ацетиламино)-1,2-бис(ациламино)этаны и 1,2-бис(ациламино)-1,2-бис(этоксикарбониламино)этаны. Выделены продукты конденсации 1,2-диацетокси-1,2-бис(ациламино)этанов с ацетонитрилом, диаминофуразаном и 4-фенилфуразан-3-иламином.

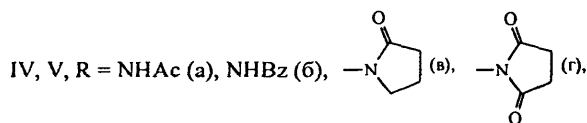
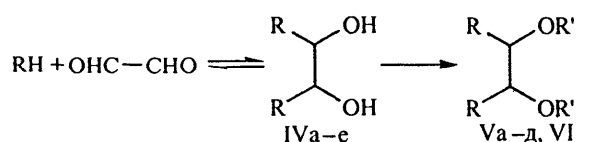
К настоящему времени, несмотря на простоту строения, имеется крайне мало сведений об ациклических производных 1,1,2,2-тетрааминоэтана. Сам 1,1,2,2-тетрааминоэтан, а также его N,N',N'',N'''-тетраалкилзамещенные производные в литературе не описаны. Известны лишь три представителя этого класса соединений: 1,1,2,2-тетракис(нитрамино)этан

(I), полученный гидролизом 1,3,4,6-тетранитрогликоль-урилы [1–3], N,N',N'',N'''-тетрабензил-1,1,2,2-тетракис(ацетиламино)этан (II), выделенный с выходом 4% в результате гидрирования N,N',N'',N'''-тетрабензил-2,4,6,8-тетраазабисцикло[3,3,0]октана [4], и 1,1,2,2-тетракис(этоксикарбониламино)этан (III), полученный конденсацией уретана с глиоксалем [5, 6].



Одним из возможных путей синтеза производных 1,1,2,2-тетрааминоэтана является конденсация азотистых нуклеофилов с 1,2-бис(ациламино)-1,2-этандиолами (IV), которые легко могут быть получены из первичных и вторичных амидов и глиоксала в слабощелочной среде [7–11] (схема 1).

Схема 1



NHCOCH₂Cl (д), NHCOPr-i (е), R' = Ac; VI, R = NHCOPr-i, R' = Me.

Отмечено, что если в слабощелочной среде диоль (IV) образуются с хорошими выходами, то в кислой среде выделить продукты конденсации не удается [7, 9]. Исключением является уретан, нагревание которого с водным глиоксалем в растворе 10%-ной соляной кислоты приводит к образованию как 1,1,2-трис(этоксикарбониламино)этан-2-ола, так и 1,1,2,2-тетракис(этоксикарбониламино)этана (III). Последний образуется с выходом 30% [6].

Очевидно, что способ, использованный для конденсации уретана с глиоксалем, непригоден для большинства амидов ввиду их малой гидролитической стабильности в соляной кислоте, поэтому нами изучалось взаимодействие первичных амидов (ацетамида, бензамида, хлорацетамида), а также уретана с 1,2-бис(ациламино)-1,2-диолами (IV) и их ацетокси-производными (V) в безводной среде.

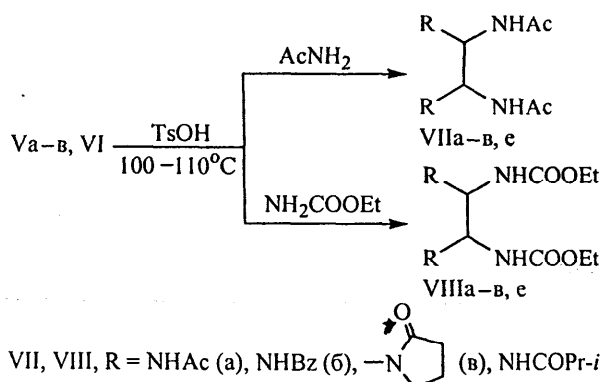
Проведение соответствующих конденсаций

апротонных растворителях (ацетонитрил, ДМФА) в условиях кислотного катализа *n*-толуолсульфокислотой только в случае диацетоксипроизводного (Va) позволило выделить 1,1,2,2-тетракис(ацетиламино)-этан (VIIa), однако с очень низким выходом (5%). Увеличение кислотности реакционной системы или повышение температуры приводит лишь к быстрому смолообразованию как в этом, так и в других случаях.

В то же время применение в качестве растворителя избытка амида (или уретана) позволило синтезировать производные тетрааминоэтана (VII) и (VIII) с выходами от 30 до 70%.

Было установлено, что конденсация 1,2-диацетокси-1,2-бис(ациламино)этанов (Va–в) с ацетамидом и уретаном успешно протекает при нагревании в отсутствие растворителя в течение 30 мин при 100–110°C в условиях кислотного катализа *n*-толуолсульфокислотой (схема 2). Введение в реакцию диметоксипроизводного (VI) в аналогичных условиях позволяет выделить производные (VIIe) и (VIIIe) с выходами соответственно 42 и 56%.

Схема 2



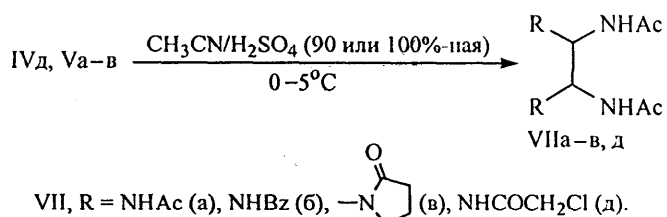
При изучении влияния параметров процесса на выход соединений (VII) и (VIII) оказалось, что повышение температуры на 20–30°C резко снижает выход целевых соединений вследствие быстрого смолообразования. Увеличение количества используемого катализатора более чем в два раза приводит к значительному уменьшению выхода производных (VII) и (VIII) по той же причине.

Попытки провести конденсацию соединений (Va–в) с менее основными, чем ацетамид и уретан, амидами (хлорацетамид, бензамид), а также ввести в реакцию с ацетамидом и уретаном менее реакционноспособные диацетоксиэтилендиамиды (Vг, д), используя более жесткие условия (150–160°C), не позволили получить ожидаемые производные тетрааминоэтана. В указанных случаях наблюдалось лишь постепенное смолообразование.

Известно, что *N*-алкилзамещенные амиды могут быть получены по реакции Риттера в результате взаимодействия алифатических, ароматических и гетероциклических нитрилов с вторичными и третичными спиртами в присутствии протонных кислот (85–100%-ной серной кислоты, фосфорной кислоты, бензолсульфокислоты, 90%-ной муравьиной кислоты, хлорной кислоты) [12–14].

Нами показано, что диол (IVд) в присутствии 90%-ной серной кислоты при 0–5°C вступает в реакцию с ацетонитрилом, образуя целевое соединение (VIIд) с выходом 85% (схема 3). Попытка ввести в реакцию Риттера диолы (IVа–в) в аналогичных условиях не привела к образованию соответствующих тетраацетиламиноэтанов (VIIа–в), вероятно, вследствие гидролиза исходных и/или промежуточных соединений.

Схема 3



Нами было установлено, что проведение реакции в 100%-ной серной кислоте с использованием вместо диолов (IVа–в) их диацетоксипроизводных (Va–в) позволяет выделить целевые соединения (VIIа–в) с выходами 70–80%. В ходе проведенных исследований было обнаружено, что соотношение реагентов $\text{H}_2\text{SO}_4(100\%)/\text{CH}_3\text{CN}$ существенно влияет на выход конечных тетраацетиламиноэтанов (VIIа–в). С увеличением соотношения $\text{H}_2\text{SO}_4(100\%)/\text{CH}_3\text{CN}$ с 1:15 до 2:3 (по объему), как и следовало ожидать, наблюдается увеличение выхода соединений (VIIа–в) с 50 до 80%.

Исследование реакционной способности диацетоксипроизводных (V) по отношению к другим азотистым нуклеофилам выявило легкость протекания реакций конденсации соединений (V) с низкоосновными аминами фуразанового ряда, близкими по своей основности к ацетамиду и уретану.

При взаимодействии соединений (Va–в) с диаминофуразаном в мягких условиях (при комнатной температуре в среде ацетонитрила в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты) были получены циклические производные тетрааминоэтана (Ха–в) с количественными выходами (схема 4). Диацетоксипроизводные (Va–в) в аналогичных условиях реагируют с 4-фенилфуразан-3-

ИК спектр, см^{-1} : 3269 (NH), 3069 (CN, CH_3), 1751 ($\text{C}=\text{O}$), 1676 ($\text{C}=\text{O}$), 1558 (CN, NH), 1375 (CH_3), 1330 (CH), 1243 (CNH, CO), 692 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.94 д (12H, CH_3 , J 19.2 Гц), 6.40 д (2H, CH, J 7.7 Гц), 8.50 д (2H, NH, J 7.7 Гц). Найдено, %: C 45.93; H 6.40; N 10.42. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 46.15; H 6.20; N 10.76.

1,2-Диацетокси-1,2-бис(бензоиламино)этан (Vб). Выход 84%, т.пл. 153–155°C (этанол). ИК спектр, см^{-1} : 3292 (NH), 3063 (CN, CH_3), 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1661 ($\text{C}=\text{O}$), 1603 ($\text{C}=\text{C}$), 1534 (CN, NH), 1490 ($\text{C}=\text{C}$), 1372 (CH_3), 1330 (CH), 1221 (CNH, CO), 804 (CH), 694 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.85–2.05 м (6H, CH_3), 6.65–6.85 м (2H, CH), 7.45–7.55 м (6H_{аром.}), 7.80–8.00 м (4H_{аром.}), 8.80–9.35 м (2H, NH). Найдено, %: C 62.76; H 5.84; N 7.62. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 62.49; H 5.24; N 7.29.

1,2-Диацетокси-1,2-бис(2-оксопирролидин-1-ил)этан (Vв). Выход 65%, т.пл. 138–144°C. ИК спектр, см^{-1} : 2990 (CH_2), 2900 (CH), 1755 ($\text{C}=\text{O}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1417 (CH_2 , CH_3), 1370 (CH, CH_3), 1227 (CO), 804 (CH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.80–2.00 м (4H, CH_2), 2.05 д (6H, CH_3 , J 13.3 Гц), 2.15–2.25 м (4H, CH_2), 3.25–3.45 м (4H, CH_2), 6.55 д (2H, CH, J 13.3 Гц). Найдено, %: C 53.47; H 6.29; N 9.02. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 53.84; H 6.45; N 8.97.

1,2-Диацетокси-1,2-бис(2,5-диоксопирролидин-1-ил)этан (Vг). Выход 72%, т.пл. 255–258°C (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 2995 (CH_2), 2937 (CH), 1759 ($\text{C}=\text{O}$), 1716 ($\text{C}=\text{O}$), 1429 (CH_2 , CH_3), 1367 (CH, CH_3), 1217 (CO), 818 (CH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 2.05 д (6H, CH_3 , J 26.7 Гц), 2.65 д (8H, CH_2 , J 26.7 Гц), 7.05 д (2H, CH, J 53.3 Гц). Найдено, %: C 49.76; H 4.91; N 8.54. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 49.41; H 4.74; N 8.23.

1,2-Диацетокси-1,2-бис(хлорацетиламино)этан (Vд). К 50 мл уксусного ангидрида добавили 5 г (0.02 моль) диола (IVд) и несколько капель серной кислоты, реакционную массу нагрели до 50–60°C, перемешивали при этой температуре 1 ч, затем охладили и вылили в воду. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили при 70–80°C. Выход 5.6 г (83%), т.пл. 160–161°C (разл.) (DMФА). ИК спектр, см^{-1} : 3223 (NH), 3074 (CN), 2883 (CH), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1562 (CN, NH), 1421 (CH_2Cl , CH_3), 1352 (CH, CH_3), 1280 (CH_2Cl), 1230 (CO), 1217 (CNH), 689 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 2.05 с (6H, CH_3), 4.05 с (4H, CH_2), 6.45 д (2H, CH, J 14.3 Гц). Найдено, %: C 36.78; H 4.68; N 8.61. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 36.49; H 4.29; N 8.51.

1,2-Бис(изобутириламино)-1,2-диметоксиэтан (VI). К раствору 5.4 г (0.04 моль) диметилсульфата

в 50 мл метанола добавили 5.0 г (0.02 моль) диола (IVе), реакционную массу кипятили 1 ч, охладили и оставили на ночь в холодильнике, выпавший осадок отфильтровали. Выход 4.2 г (75%), т.пл. 172–174°C (2-пропанол). ИК спектр, см^{-1} : 3269 (NH), 3069 (CN, CH_3), 2966 (OCH_3), 1652 ($\text{C}=\text{O}$), 1552 (CN, NH), 1464 (CH_3), 1386 (CH_3), 1320 (CH), 1232 (CNH, CO), 1174 (CH_3), 1115 (COC), 725 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.00–1.15 м (12H, CH_3), 2.30–2.50 м [2H, CH(CH_3)₂], 3.20 с (6H, OCH_3), 4.90 д (2H, CH, J 7.7 Гц), 7.80 д (2H, NH, J 7.7 Гц). Найдено, %: C 55.59; H 8.96; N 10.83. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 55.36; H 9.29; N 10.76.

Конденсация 1,2-диацетоксип-1,2-бис(ацетиламино)этанов (Va–в) и 1,2-бис(изобутириламино)-1,2-диметоксиэтана (VI) с ацетамидом и уретаном. Общая методика. Тщательно растертую в ступке смесь 0.1 моль соединения (Va–в) [или (VI)] и 0.4 моль ацетамида (или уретана) расплавили при 100–110°C, после чего к расплаву добавили 0.005 моль *n*-толуолсульфокислоты и перемешивали при этой температуре 30 мин, затем реакционную массу охладили, остаток отмыли от ацетамида ацетоном, от уретана эфиром.

1,1,2,2-Тетракис(ацетиламино)этан (VIIа). Выход 30%, т.пл. > 300°C (вода). ИК спектр, см^{-1} : 3284 (NH), 3132 (CN), 3030 (CH_3), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 1570 (CN, NH), 1446 (CH_3), 1371 (CH_3), 1273 (CNH), 750 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CF_3COOD), δ , м.д.: 1.75 с (12H, CH_3), 5.75 с (2H, CH), 7.70 с (2H, NH). Найдено, %: C 46.83; H 7.16; N 21.73. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 46.50; H 7.03; N 21.69.

1,2-Бис(ацетиламино)-1,2-бис(бензоиламино)этан (VIIб). Выход 30%, т.пл. > 300°C (вода). ИК спектр, см^{-1} : 3273 (NH), 3115 (CN, CH_3), 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1649 ($\text{C}=\text{O}$), 1603 ($\text{C}=\text{C}$), 1556 (CN, NH), 1491 ($\text{C}=\text{C}$), 1436 (CH_3), 1371 (CH_3), 1340 (CH), 1226 (CNH, CO), 802 (CH), 716 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.85–2.00 м (6H, CH_3), 5.50–5.95 м (2H, CH), 7.40–7.60 м (6H_{аром.}), 7.70–8.10 м (4H_{аром.}), 8.35–8.70 м (2H, NH). Найдено, %: C 62.68; H 5.48; N 14.17. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 62.82; H 5.80; N 14.65.

1,2-Бис(ацетиламино)-1,2-бис(2-оксопирролидин-1-ил)этан (VIIв). Выход 63%, т.пл. 281–283°C. ИК спектр, см^{-1} : 3300 (NH), 3061 (CN), 2968 (CH_2), 2898 (CH), 1663 ($\text{C}=\text{O}$), 1547 (CN, NH), 1433 (CH_2 , CH_3), 1364 (CH, CH_3), 1286 (CNH), 794 (CH), 680 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1.45–1.65 м (4H, CH_2), 1.65–2.00 м (6H, CH_3), 2.05–2.30 м (4H, CH_2), 3.15–3.50 м (4H, CH_2), 5.60–6.00 м (2H, CH), 7.60–8.45 м (2H, NH). Найдено, %: C 54.25; H 6.85;

N 17.93. $C_{14}H_{22}N_4O_4$. Вычислено, %: C 54.18; H 7.14; N 18.05.

1,2-Бис(ацетиламино)-1,2-бис(изобутирил-амино)этан (VIIe). Выход 42%, т.пл. $> 300^\circ\text{C}$ (вода), нерастворим в ДМСО. ИК спектр, см^{-1} : 3287 (NH), 3132 (CN, CH_3), 1663 (C=O), 1566 (CN, NH), 1470 (CH_3), 1373 (CH_3), 1323 (CH), 1238 (CNH, CO), 1176 (CH_3), 732 (NH). Найдено, %: C 55.63; H 8.02; N 16.98. $C_{14}H_{26}N_4O_4$. Вычислено, %: C 55.49; H 8.34; N 17.42.

1,2-Бис(ацетиламино)-1,2-бис(этоксикарбонил-амино)этан (VIIa). Выход 53%, т.пл. 240°C (этанол-вода). ИК спектр, см^{-1} : 3292 (NH), 3122 (CN), 2984 (CH_3 , CH_2), 1693 (C=O), 1655 (C=O), 1558 (CN, NH), 1528 (C=O), 1437 (CH_3 , CH_2), 1371 (CH_3), 1329 (CH), 1260 (CNH), 1176 (CO), 802 (CH), 736 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.15–1.25 м (6H, CH_3), 1.80 с (6H, CH_3), 3.90–4.05 м (4H, CH_2), 5.20–5.45 м (2H, CH), 6.90 с (2H, NH), 7.75 с (2H, NH). Найдено, %: C 45.11; H 5.97; N 17.22. $C_{12}H_{22}N_4O_6$. Вычислено, %: C 45.28; H 6.97; N 17.60.

1,2-Бис(бензоиламино)-1,2-бис(этоксикарбонил-амино)этан (VIIб). Выход 69%, т.пл. $260\text{--}262^\circ\text{C}$ (этанол-вода). ИК спектр, см^{-1} : 3285 (NH), 2983 (CN, CH_3 , CH_2), 1697 (C=O), 1647 (C=O), 1603 (C=C), 1550 (CN, NH), 1491 (C=C), 1458 (CH_3 , CH_2), 1370 (CH_3), 1344 (CH), 1256 (CNH, CO), 802 (CH), 694 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.05–1.30 м (6H, CH_3), 3.90–4.10 м (4H, CH_2), 5.55–5.95 м (2H, CH), 6.55–7.10 м (2H, NH), 7.30–7.65 м (6H_{аром.}), 7.70–7.95 м (4H_{аром.}), 8.40–8.50 м (2H, NH). Найдено, %: C 60.07; H 5.59; N 12.85. $C_{22}H_{26}N_4O_6$. Вычислено, %: C 59.72; H 5.92; N 12.66.

1,2-Бис(2-оксопирролидин-1-ил)-1,2-бис(этоксикарбониламино)этан (VIIв). Выход 81%, т.пл. $223\text{--}225^\circ\text{C}$. ИК спектр, см^{-1} : 3233 (NH), 3064 (CN), 2987 (CH_3 , CH_2), 1664 (C=O), 1560 (CN, NH), 1489 (C=O), 1439 (CH_3 , CH_2), 1389 (CH_3), 1366 (CH), 1234 (CNH), 1165 (CO), 783 (CH), 681 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.15–1.25 м (6H, CH_3), 1.75–2.00 м (4H, CH_2), 2.05–2.30 м (4H, CH_2), 3.25–3.50 м (2H, CH_2), 3.85–4.05 м (4H, CH_2), 5.65 с (2H, CH), 7.65 с (2H, NH). Найдено, %: C 52.37; H 6.76; N 15.52. $C_{16}H_{26}N_4O_6$. Вычислено, %: C 51.88; H 7.08; N 15.13.

1,2-Бис(изобутириламино)-1,2-бис(этоксикарбониламино)этан (VIIe). Выход 56%, т.пл. $268\text{--}269^\circ\text{C}$ (вода), нерастворим в ДМСО. ИК спектр, см^{-1} : 3292 (NH), 2980 (CN, CH_3 , CH_2), 1697 (C=O), 1666 (C=O), 1554 (CN, NH), 1446 (CH_3 , CH_2), 1371 (CH_3), 1334 (CH), 1248 (CNH, CO), 783 (CH), 691 (NH). Найдено, %: C 49.81; H 8.23; N 15.80. $C_{16}H_{30}N_4O_6$. Вычислено, %: C 51.32; H 8.08; N 14.96.

1,1,2,2-Тетракис(ацетиламино)этаны (VIIa–д).
Реакция Риттера. а. К 20 мл ацетонитрила медленно прибавили 20 мл 90%-ной серной кислоты таким образом, чтобы температура не превышала $0\text{--}5^\circ\text{C}$. После окончания дозировки в реакционную массу добавили 0.020 моль диола (IVг, д), смесь перемешивали 1.5 ч при $0\text{--}5^\circ\text{C}$ и затем вылили на лед. Выпавший осадок отфильтровали и тщательно промыли водой.

1,2-Бис(ацетиламино)-1,2-бис(хлорацетил-амино)этан (VIIд). Выход 84%, т.пл. $>300^\circ\text{C}$ (ДМФА). ИК спектр, см^{-1} : 3288 (NH), 3122 (CN), 3028 (CH_3), 2958 (CH_2), 1668 (C=O), 1558 (CN, NH), 1419 (CH_2), 1373 (CH_3), 1261 (CNH, CH_2Cl), 694 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.80 с (6H, CH_3), 4.05 с (4H, CH_2), 5.60–5.70 м (2H, CH), 8.05–8.20 м (2H, NH), 8.25–8.40 м (2H, NH). Найдено, %: C 36.40; H 4.63; N 16.89. $C_{10}H_{16}Cl_2N_4O_4$. Вычислено, %: C 36.71; H 4.93; N 17.12.

б. К 15 мл ацетонитрила при $0\text{--}5^\circ\text{C}$ медленно добавили при перемешивании 10 мл 100%-ной серной кислоты, после окончания дозировки в охлажденную до -5°C реакционную массу добавили 0.015 моль диола (Va–в). Полученный раствор оставили на ночь в холодильнике, затем вылили на лед, выпавший осадок отфильтровали и тщательно промыли водой. Выходы соединений, %: 81 (VIIa), 70 (VIIб), 67 (VIIв).

Конденсация 1,2-диацетокси-1,2-бис(ацетиламино)-этанов (Va–в) с диаминофуразаном и 4-фенилфуразан-3-иламином. Общая методика. К суспензии 0.01 моль реагента (Va–в) в 15 мл ацетонитрила при комнатной температуре добавили 0.01 моль диаминофуразана (или 0.02 моль 4-фенилфуразан-3-иламина), 0.001 моль *n*-толуолсульфокислоты и 3 капли ДМСО. Реакционную массу интенсивно перемешивали 36 ч при комнатной температуре, после чего осадок отфильтровали, промыли кипящим этанолом и высушили при $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

1,2-Бис(ацетиламино)-1,2-бис(4-фенилфуразан-3-иламино)этан (IXa). Выход 93%, т.пл. $224\text{--}226^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3271 (NH), 3058 (CH_3), 1656 (C=O, C=N, CH), 1593 (CH), 1519 (C=N, NH), 1472 (CC), 1448 (CH_3), 1375 (CH_3), 1263 (CNH), 800 (CH), 696 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.75–1.90 м (6H, CH_3), 5.20–5.75 м (2H, CH), 6.30–6.60 м (2H, NH), 7.50–7.65 м (6H_{аром.}), 7.65–7.75 м (4H_{аром.}), 7.90–8.15 м (2H, NH). Найдено, %: C 57.24; H 5.01; N 23.91. $C_{22}H_{22}N_8O_4$. Вычислено, %: C 57.14; H 4.79; N 24.23.

1,2-Бис(бензоиламино)-1,2-бис(4-фенилфуразан-3-иламино)этан (IXб). Выход 91%, т.пл. 215--

218°C (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3285 (NH), 1641 (C=O, C=N, CH), 1593 (CH), 1524 (C=N, NH), 1489 (CC), 1265 (CNH), 800 (CH), 692 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 6.00–6.20 м (2H, CH), 6.35–6.60 м (2H, NH), 7.35–7.65 м (6H_{аром.}), 7.65–7.80 м (4H_{аром.}), 8.50–8.70 м (2H, NH). Найдено, %: C 65.88; H 4.79; N 19.40. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 65.52; H 4.47; N 19.10.

1,2-Бис(2-оксопирролидин-1-ил)-1,2-бис(4-фенилфуразан-3-иламино)этан (IXв). Выход 73%, т.пл. 232–235°C (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3248 (NH), 3055 (CH₂), 1664 (C=O, C=N, CH), 1593 (CH), 1548 (C=N, NH), 1419 (CH₂), 1290 (CNH), 773 (CH), 692 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.80–2.00 м (4H, CH₂), 2.10–2.30 м (4H, CH₂), 3.00–3.15 м (2H, CH₂), 3.40–3.55 м (2H, CH₂), 5.80–5.85 м (2H, CH), 6.85–7.25 м (2H, NH), 7.35–7.60 м (6H_{аром.}), 7.65–7.75 м (4H_{аром.}). Найдено, %: C 61.10; H 4.95; N 22.03. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: C 60.69; H 5.09; N 21.78.

(4,5,6,7-Тетрагидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]-пиразин-5,6-диил)диацетамид (Ха). Выход 83%, т.пл. 165–166°C (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3292 (NH), 3061 (CH₃), 1660 (C=O, C=N), 1516 (C=N, NH), 1436 (CH₃), 1375 (CH₃), 1284 (CNH), 705 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.70–1.95 м (6H, CH₃), 5.00–5.55 м (2H, CH), 6.30–6.90 м (2H, NH), 7.10–8.25 м (2H, NH). Найдено, %: C 39.87; H 5.64; N 34.25. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 40.00; H 5.04; N 34.98.

(4,5,6,7-Тетрагидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]-пиразин-5,6-диил)дибензамид (Хб). Выход 94%, т.пл. 230–232°C (разл.). ИК спектр, см^{-1} : 3323 (NH), 3030 (CH₃), 1650 (C=O, C=N, CH), 1582 (CH), 1514 (C=N, NH), 1485 (CC), 1446 (CH₃), 1334 (CH₃), 1280 (CNH), 830 (CH), 711 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5.45–6.25 м (2H, CH), 7.15–7.55 м (6H_{аром.}), 7.55–7.80 м (4H_{аром.}), 7.80–8.00 м (2H, NH), 8.45–9.10 м (2H, NH). Найдено, %: C 59.02; H 4.24; N 22.76.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 59.34; H 4.43; N 23.06.

(4,5,6,7-Тетрагидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]-пиразин-5,6-диил)дипирролидин-2-он (Хв). Выход 92%, т.пл. 168–171°C (разл.) (этанол-вода). ИК спектр, см^{-1} : 3317 (NH), 3062 (CH₂), 1678 (C=O, C=N, CH), 1569 (CH, C=N, NH), 1488 (CC), 1419 (CH₂), 1288 (CNH), 837 (CH), 651 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.60–2.00 м (4H, CH₂), 2.05–2.35 м (4H, CH₂), 2.80–3.50 м (4H, CH₂), 5.45–5.70 м (2H, CH), 6.65–7.20 м (2H, NH). Найдено, %: C 46.61; H 6.21; N 27.19. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 46.45; H 5.85; N 27.08.

Список литературы

1. Zheng Y., Zhou J., Zhou D., Zhang M. *Bingcong Xuebao*. 1988, 1, 59; *C.A.* 1988, 109, 189782q.
2. Wan D. *Proc. 17th Int. Pyrotech. Seminar*. 1991, 1, 231; *C.A.* 1992, 116, 177202g.
3. Lee Y.W., Goede P., Latypov N., Ostmark H. *Intern. Annu. Conf. ICT*. 2005, 36th, 124; *C.A.* 2006, 145, 202541e.
4. Nielsen A.T., Nissan R.A., Chafin A.P., Gilardi R.D., George C.F. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 6756.
5. Quan P.M. *J. Org. Chem.* 1968, 33, 3937.
6. Whitfield G.F., Johnson R., Swern D. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 95.
7. Vail S.L., Moran C.M., Barker R.H. *J. Org. Chem.* 1965, 30, 1195.
8. Currie A.C., Dinwoodie A.H., Fort G., Thompson J.M.C. *J. Chem. Soc. C*. 1967, 491.
9. Vail S.L., Pierce J.A.G. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 391.
10. Vail S.L., Pierce J.A.G., Moran C.M., Calif G. S., Barker R.H., La M. Пат. 3579536 (1971). США. *C.A.* 1971, 66, 48898z.
11. Vail S.L., Pierce J.A.G., Moran C.M., Calif G. S., Barker R.H., La M. Пат. 3627476 (1971). США. *C. A.* 1972, 76, 101167j.
12. Ritter J.J., Kalish J. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 4048.
13. Benson F.R., Ritter J.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 4128.
14. Hartzel L.W., Ritter J.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 4130.